

Dr Zdravko Jovičić, Zagreb

Tehnološki fakultet

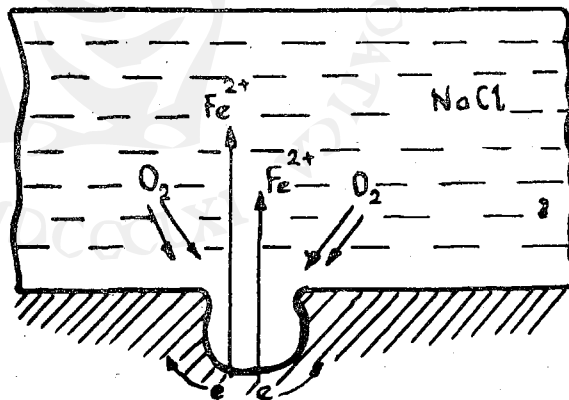
Korozija u mljekarskoj industriji

Uvod

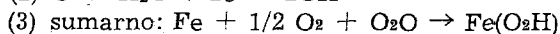
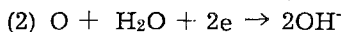
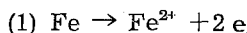
Korozija je elektrokemijski proces u kome se atomi metala oksidiraju i prelaze u ionsko stanje. Ukoliko su nastali spojevi topljivi, tada ioni metala prelaze u otopinu, ako su netopljivi, produkti korozije ostaju na površini metala. Ako spojevi koji su netopljivi grade kompaktne prevlake — filmove, oni tada štite metal od daljnje korozije. Ovakav slučaj imamo kod metala koji teško korodiraju npr. olovo, aluminij, krom itd. Korozione pojave su različite, a nabrojiti ćemo neke od njih: korozija uzrokovana lokalnim elementima, koncentraciona korozija, korozija kod visokih temperatura, korozija uzrokovana zbog istovremenog kemijskog i mehaničkog djelovanja itd.

Koroziju uzrokovanu lokalnim elementima možemo najbolje predstaviti na slijedeći način:

Ako se željezo nalazi u otopini kuhinjske soli (natrijevog klorida), tada ioni željeza prelaze u otopinu soli pri čemu se oslobađaju elektroni (1). Sam metal služi kao vodič te tako omogućava kretanje elektrona. Kemijski mehanizam koji nastaje u ovom slučaju može se pojednostavljeno prikazati ovako:



Sl. 1



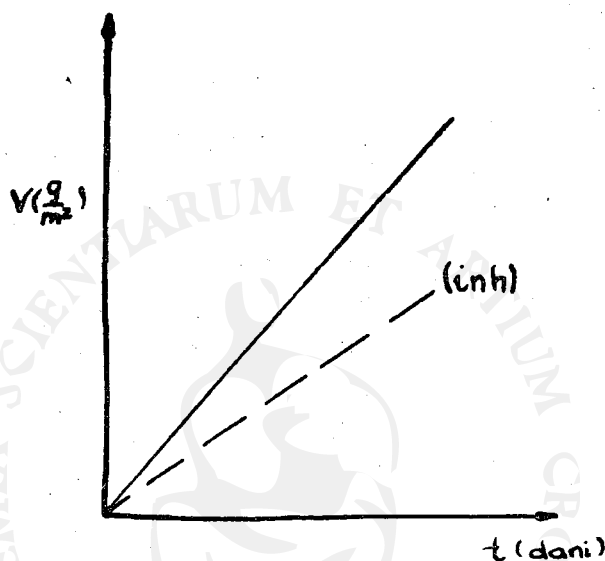
Katodna reakcija (2) dirigira sumarni proces otapanja, jer ona koči ukupni proces, ili ga pak ubrzava što zavisi o brzini difuzije kisika ka katodnim mjestima.

Osnovni faktori koji utječu na koroziju jesu: vlaga, kiselost, kisik iz zraka, slobodan klor, visoka temperatura, kontakt između različitih metala, nečista atmosfera (naročito atmosfera zagađena sa SO_2) itd.

Kako brzina korozije zavisi o vremenu uočljivo je na slici 2, u kojoj je prikazan najčešći slučaj ovisnosti brzine korozije (V) g/m^2 dan o vremenu (t). Ovaj tip korozije karakterističan je za one korozione procese u kojima brzina difuzije kisika u otopini regulira brzinu korozivne reakcije. Na slici 2. puna linija prikazuje ovisnost brzine korozije metala o vremenu bez prisutnosti inhibitora, a isprekidana uz prisutnost inhibitora.

Kao osnovne principe korozivne zaštite možemo nabrojati ove:

- 1) upotreba odgovarajućih zaštitnih premaza;
- 2) upotreba inhibitora;



Sl. 2

- 3) katodna zaštita; i
- 4) stvaranje neagresivne atmosfere
- 1) Kod upotrebe zaštitnih premaza razlikujemo:
 - a) zaštitne premaze koji se lako skidaju

To su takvi premazi koji se mogu lako skidati u obliku vrpca ili sličnih traka s predmeta kojeg zaštićujemo. Ovi premazi napravljeni su od raznih umjetnih tvari npr. vinilklorida, vinilacetata, smjese vinilklorida i akrilnitrila itd. Nanose se na metalnu površinu vrućim ili hladnim prskanjem, umatanjem s folijama ili vrpcom.

- b) zaštitne premaze na bazi ulja, smola i masti.

Ovi premazi su vrlo pristupačni po svojoj cijeni. Ima ih više vrsta: ulja za zaštitu od korozije metalnih predmeta, kapljevine, čvrste tvari i masti, ulja za konzerviranje motora, emulgirajuća zaštitna ulja.

- 2) Inhibitori su tvari, koje na ugroženim mjestima stvaraju zaštitne slojeve. Oni mogu biti:

- a) fizikalni i b) kemijski.

Fizikalni ne izazivaju nikakve promjene na površini metala. Oni samo blokiraju istaknuta mjesta — adsorbiraju se na površini metala. Kemijski inhibitori stvaraju na površini metala elektrokemijskim reakcijama zaštitni sloj. Ovih inhibitora ima više vrsta:

- a) pasivatori, koji na površini metala stvaraju vrlo tanki (oko 200 Å), kompaktni film; ovako djeluju nitriti i kromati;
- b) inhibitori, koji stvaraju zaštitne slojeve na površini metala, samo mnogo veće debljine od pasivatora; takvi su inhibitori fosfati, arsenati, molibdati, zatim kalcijev sulfat i kalcijev karbonat;
- c) elektrokemijski inhibitori, koji se vrlo rijetko upotrebljavaju, a kao takvi su poznati živa, arsen i antimon; i
- d) destimulatori-inhibitori, koji iz agresivne sredine uklanjaju tvari koje ubrzavaju koroziju.

Svi ovi inhibitori dodaju se u vrlo malim količinama. Vrlo često se u industriji dodaje vodi koja oplakuje metalne dijelove 0,5—5 mg na 1 l. kromata, jer ovi pospješuju stvaranje zaštitnog sloja, te se tako izbjegava tzv. tačkasta korozija. Zaštitno djelovanje inhibitora zavisi o više faktora: vrijednosti pH, temperature, koncentracije inhibitora itd.

U mljekarskoj industriji moramo korozione pojave promatrati s dva aspekta:

1. djelovanje mlijeka na metale i
2. djelovanje metala na mlijeko

Djelovanje mlijeka na metale

Poznato je da mlijeko koroziono djeluje na metale s kojima je u doticaju kako uslijed prisustva raznih soli u mlijeku, tako i zbog sadržine bjelančevina. Metali stupaju u reakciju s bjelančevinama i tako stvaraju metalne proteine, te na taj način u otopinu prelazi izvjesna količina metala. Mnogo jače koroziono djelovanje je kad se mlijeko nalazi u kontaktu s dva različita metala koji se međusobno dodiruju. Uzrok ovome je potencijalna razlika među metalima. Ovaj tip korozije naziva se galvanska korozija i javlja se u onom slučaju kada su npr. mljekarski pribor-sudovi napravljeni od metala koji je otporan prema djelovanju mlijeka, ali su šavovi suda sastavljeni od drugog metala.

Prisustvo kisika pospješuje koroziono djelovanje mlijeka na metale. Ovu su činjenicu potvrdili Hunziker, Cordes i Nissen, 1929 god. kada su u mlijeko dodavali razne metale. Tom prilikom je utvrđeno, da je korozija bila najveća na dodirnoj površini mlijeko/zrak.

Mljekarski sudovi i oprema izrađeni od aluminijske su vrlo otporni prema mlijeku. Željezo i bakar su neotporni prema mlijeku, kao i nikal iznad 18°C. Pokositreni (kalaisani) bakar je dosta otporan ali korozija može biti vrlo velika ako je kositreni sloj oštećen.

Legure aluminijske s manganom i drugim metalima koji mu poboljšavaju fizičke osobine, pokazale su se vrlo pogodne za izradu mljekarske opreme. Kao vrlo pogodan materijal za izradu mljekarske opreme također se pokazala legura sastava: 18% kroma, 8% nikla i 74% željeza. Dobra strana ove legure je i ta što pod utjecajem atmosferilija ne crni.

U tabeli 1. prikazano je djelovanje mlijeka na bakar pri različitim uvjetima.

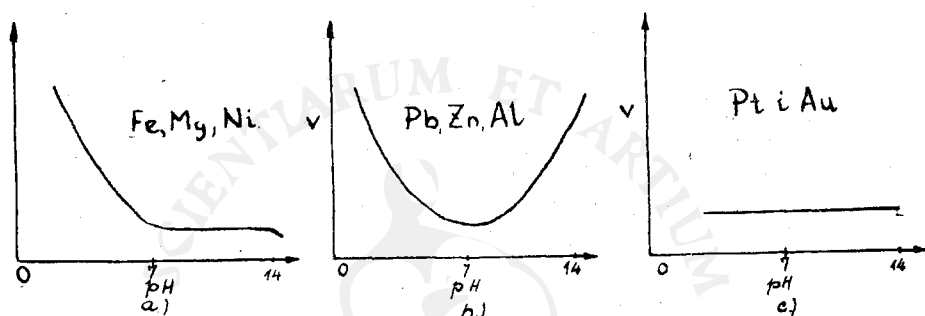
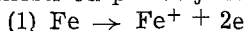
Tabela 1

Uslovi pod kojima je bakar bio izložen mlijeku	mg bakra u litri mlijeka
2 1/2 sata kod sobne temperature	6,00
2 1/2 sata kod 63,5°C	14,15
2 1/2 sata kod tačke ključanja	4,45
1 sat kod 60°C široka površina	5,45
1 sat kod 60°C nagrižena, oksidirana površina	19,90
1 sat kod 60°C povremeno miješanje mlijeka	5,45
propuštanje zraka kroz mlijeko, povremeno miješanje	25,15

(Prema: Rice and Miscall-u, J. Dairy Sci., 1923, 6, 261.)

Iz te tabele se vidi, da je brzina korozije bakra u mlijeku najveća uz prisutnost zraka i uz miješanje, zbog velike izmjene kisika iz zraka. Vidljivo je, da brzina korozije raste i s povećanjem nagriženosti dodirne površine.

Kako se odvija brzina korozije (V) pojedinih konstrukcionih metala u ovisnosti od pH-vrijednosti prikazano je u slici 3.



Sl. 3

Kod slučaja 3a vidi se da metali kao željezo, magnezij, nikalj i si. pokazuju pasivno ponašanje u lužnatoj sredini, a u kiseloj brzina korozije naglo raste.

U slučaju 3b minimum brzine korozije nalazi se nešto pomaknut prema lužnatijim vrijednostima. Ovakvo karakteristično ponašanje imamo kod olova, cinka i aluminija.

Treći slučaj tj. 3c, gdje brzina korozije ne zavisi o vrijednosti pH karakterističan je za plemenite metale kao platinu i zlato.

Djelovanje metala na mlijeko

Metali otopljeni u mlijeku daju mu gorak, metalni okus i izazivaju kemijske promjene koje dovode do oksidativne užglosti mlijeka. Različiti metali različito utječu na okus mlijeka. Željezo, cink i bakar daju mlijeku jak metalni okus, dok aluminij, kositar i nikalj ne utječu izrazito na njegov okus.

Činjenica da bakar, a donekle i željezo izazivaju oksidacione procese u mlijeku navela je neke autore da tvrde, da se tom prilikom u mlijeku razvija vodikov superoksid, pa mlijeko ima jak metalni okus.

Iz dosad navedenoga možemo nabrojati metale koji se najviše upotrebljavaju u mljekarstvu: nezardivi čelici — naročito legura sa 18% Cr, 8% Ni i 74% Fe, legure niki-krom, dobro kalaisani bakar, aluminij i njegove legure, dobro kalaisani čelik.

U posljednje vrijeme počelo se s primjenom plastičnih masa. Mora se ipak naglasiti da je upotreba aluminija i nezardiva čelika najraširenija.

Ovakvu široku upotrebu aluminija omogućuju mu ove njegove osobine: otpornost prema velikom broju organskih spojeva, otpornost prema mnogim slabijim organskim i anorganskim kiselinama ((sumporovodična, cijanovodična, aminokiseline, više masne kiseline i dr.) te njegovo svojstvo da ne utječe na okus i miris mlječnih proizvoda, zatim dobra istezljivost koja omogućuje izradu raznih posuda, limenki i drugog pribora na vrlo jednostavan način. Aluminij je najotporniji u neutralnoj sredini. U jače alkalnim i kiselim sredinama on se otapa. Karakteristično je navesti za aluminij da ima vrlo veliku sklonost oksidaciji, što je kod njega veoma korisno dok za mnoge metale to predstavlja koroziju. Ova oksidacija izaziva pasivaciju aluminija, što znači da nastali oksidni sloj štiti njegovu površinu od daljnje korozije. Međutim kad govorimo o ovom zaštitnom sloju moramo naglasiti da su klorid ioni vrlo opasni korozioni agensi.

Oni prodiru kroz oksidni sloj, te tako dolaze do površine čistog metala izazivajući koroziju. Ovo svojstvo omogućuje kloridima njihov mali ionski radius.

Nezardivi čelici su postojani kod viših temperatura, lako im se čisti površina, otporni su prema dušičnoj kiselini, slabijim mineralnim kiselinama, organskim kiselinama, prema razređenim otopinama alkalija i to kod obične temperature, a za jače koncentracije i više temperature upotrebljavaju se specijalni čelici.

Pranje uređaja u mljekarskoj industriji smatra se kao osnovni uvjet za njegovo održavanje. Za pranje upotrebljavaju se različita kemijska sredstva, i to uglavnom razne otopine za čišćenje. Kao glavne sastojke otopine za čišćenje možemo navesti: natrijev hidroksid, primarni natrijev fosfat, natrijev karbonat, natrijev metasilikat. Ponekad dodajemo u malim količinama i neke druge spojeve kao što su natrijev heksametafosfat, natrijev sulfat, natrijev perborat, itd. Karakterističnost otopina za pranje je ta, da imaju alkalnu reakciju koja pomaže otapanju kazeina i masti.

Poznato je da stepen korozije površine koja je prevučena kositrom zavisi o količini kisika otopljenog u otopini za pranje. Tu količinu otopljenog kisika možemo smanjiti ako otopini za pranje dodamo natrijevog sulfata.

Također je poznato, da se dodatkom natrijevog fosfata i silikata otopini za pranje pribora od aluminija, snizuje koroziono djelovanje alkalnih otopina na aluminij.

Natrijev heksametafosfat pokazao se kao vrlo dobro dodatno sredstvo u otopinama za pranje i to naročito onog pribora u kome se istaložio tzv. »mlječni kamen« (kalcijev kazeinat i kalcijev fosfat).

Da se što više smanji korozija, potrebno je da se pridržavamo slijedećeg: pribor ne smijemo nikad ostavljati da stoji mokar duže vremena, sprečavati kiselost otopina s kojima materijal dolazi u kontakt (izuzev gdje je kiselost potrebna, ali je tada držati pod kontrolom), smanjiti oksidaciju otopina što je više moguće. Ukoliko upotrebljavamo kloriranu vodu, tada mora biti po mogućnosti što niža koncentracija klora. Ne smijemo dozvoliti da mlječni kamen stoji duže vremena u kontaktu s metalom. Po mogućnosti moramo izbjegavati visoke temperature, jer se korozija time povećava. Ovih uputa se moramo naročito pridržavati ako je materijal izložen nečistoj atmosferi drugih industrija.

Literatura

1. H. Fischer: Werkstoffe u. Korr. 6 (1955) 26
2. Referati sa savjetovanja o zaštiti materijala od korozije u kemijskoj i srodnim industrijama — Beograd 1959.
3. I. G. Davis: Laboratory control of Dairy plant — London, 1956.
4. I. G. Davis: A dictionary of Dairying — London, 1955.
5. T. Marković: Koroziona tehnologija I — Zagreb, 1959.
6. F. Kervina: Detergenti — Mljekarstvo 8 (1957)
7. F. Tödt: Korrosion und Korrosionsschutz — Berlin, 1961.
8. R. Ling: A textbook of Dairy chemistry.